

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY

(11)Publication number : 09-199153

(43)Date of publication of application : 31.07.1997

(51)Int.Cl.

H01M 8/04  
H01M 8/06

(21)Application number : 08-019272

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>

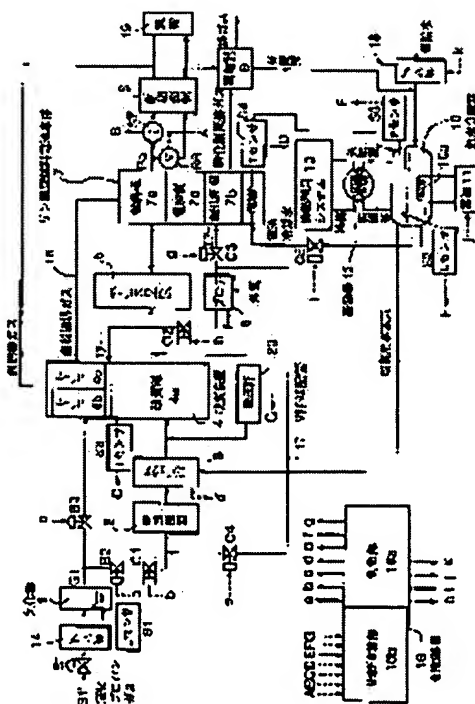
(22)Date of filing : 11.01.1996

(72)Inventor : TAKE TETSUO  
HIRAYAMA YASUMITSU  
ISHIZAWA MAKI(54) FUEL CELL POWER GENERATING APPARATUS AND DETERIORATION  
DETECTING METHOD FOR ITS REFORMING DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To quickly detect the deterioration of a reforming device as an increase of its pressure loss by detecting the pressure loss of the reforming device, and comparing it with the set value in a fuel cell power general apparatus.

SOLUTION: Fuel and steam are reacted on a reforming catalyst to generate hydrogen-rich gas, and it is fed to a fuel cell body as reaction gas. A differential pressure gauge 20 is provided on a reforming device 4, the pressure loss of the reforming device 4 is measured, and the detection signal G is transmitted to the comparison controller 16b of a controller 16. The comparison controller 16b of the controller 16 compares the detection signal G with the absolute value of the pressure loss or the increasing speed (set value) of the pressure loss of the reforming device 4 set and stored in advance. When the absolute value or the increasing speed of the pressure loss measured by the differential pressure gauge 20 exceeds the set value, it is judged that the reforming catalyst of the reform section 4a of the reforming device 4 is deteriorated, and the reforming catalyst is replaced.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 13.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-199153

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所	
H 0 1 M	8/04		H 0 1 M	8/04	Z
	8/06			8/06	G

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-19272

(22) 出願日 平成8年(1996)1月11日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 武 哲夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 平山 泰充

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 石澤 真樹

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

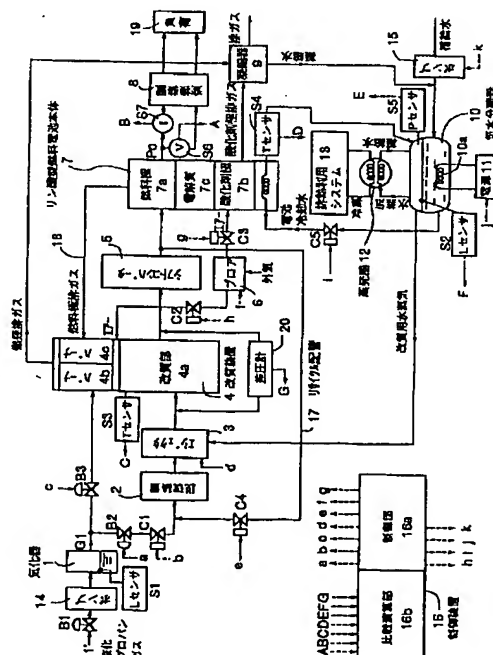
(74) 代理人 弁理士 長尾 常明

(54) 【発明の名称】 燃料電池発電装置およびその改質装置の劣化検出方法

(57) 【要約】

【課題】 改質装置の改質触媒上へのカーボン析出による改質触媒の劣化を予め知ること。

【解決手段】 改質装置4に差圧計20を設けて、その改質装置4における圧力損失を測定し、設定値と比較して改質触媒劣化情報を得る。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料極と酸化剤極とが電解質を挟んで配置されたセルを複数組積層してなる燃料電池本体と、燃料と水蒸気を改質触媒上で反応させて水素リッチガスを生成し前記燃料電池本体に反応ガスとして供給する改質装置と、前記改質装置に燃料を供給する燃料供給手段と、全体を制御する制御手段とを有する燃料電池発電装置において、前記改質装置における圧力損失を検出する差圧計を設けたことを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項2】燃料極と酸化剤極とが電解質を挟んで配置されたセルを複数組積層してなる燃料電池本体と、燃料と水蒸気を改質触媒上で反応させて水素リッチガスを生成し前記燃料電池本体に反応ガスとして供給する改質装置と、前記改質装置に燃料を供給する燃料供給手段と、全体を制御する制御手段とを有する燃料電池発電装置における前記改質装置の劣化検出方法であって、前記改質装置における圧力損失を検出し、該検出結果と予め設定された設定値とを比較することにより、前記改質装置の劣化判定を行なうことを特徴とする改質装置の劣化検出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロパンガスの燃料を供給して発電を行なう燃料電池発電装置に係り、特に燃料と水蒸気を改質触媒上で反応させて水素リッチガスを生成する改質装置の圧力損失を検出できるようにした燃料電池発電装置およびその改質装置の劣化を検出する劣化検出方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】図2に従来の技術として、プロパンガスを燃料とした燃料電池発電装置の構成の系統図を示す。図2において、1は液化プロパンガスG1'を気化させてプロパンガスG1とするための気化器、2はプロパンガスG1に含まれる硫黄分を除去するための脱硫装置、3はプロパンガスG1を改質用水蒸気と混合するエジェクタ、4はプロパンガスG1と水蒸気を改質触媒上で反応させて水素リッチな改質ガスを得るための改質装置である。この改質装置4は改質触媒が充填された改質部4a、起動用バーナ4b、改質バーナ4cを有する。

【0003】また、5は水素リッチな改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させるためのシフトコンバータ、6は外気を取り込んで送り出す空気ブローア、7は燃料極7aと酸化剤極7bとが電解質7cを挟んで配置されたセルを複数組積層してなるリン酸型燃料電池本体、8は燃料電池出力Poを電圧変換或いは直流／交流変換する変換装置、9は燃焼排ガスや酸化剤極排ガスから凝縮水を得るための凝縮器、10はヒータ10aにより水を加熱して水蒸気を発生させる気水分離器、11はそのヒータ10a用の電源、12は蒸発器、13は排熱利用システ

2

ム、14は液化プロパンガスG1'のポンプ、15は補給水のポンプ、16は制御部16aや比較演算部16bを有し燃料電池発電装置の全体を制御する制御装置、17はリサイクル配管、18は燃料極排ガス配管、19は負荷である。

【0004】また、B1～B3は遮断弁、C1～C5は流量制御弁、S1、S2は液面センサ、S3、S4は温度センサ、S5は圧力センサ、S6は電圧センサ、S7は電流センサである。

10 【0005】以下、図2を用いて従来の燃料電池発電装置の発電作用について説明する。液化プロパンガスG1'は遮断弁B1を介して気化器1に対してポンプ14によって自動的に供給される。この気化器1の内部の液化プロパンガスG1'の量は、液面センサS1で所定の範囲に維持される。この気化器1の熱源には電気ヒータや燃料電池排熱等が利用される。

【0006】制御装置16の制御部16aから制御信号aを送信することによって遮断弁B2を開くことにより、気化器1で得られたプロパンガスG1が脱硫装置2に供給される。その脱硫装置2においては、改質装置4およびリン酸型燃料電池本体7の燃料極7aの触媒の劣化原因となるプロパンガスG1中の腐蝕剤に含まれる硫黄分を除去する。プロパンガスG1の供給量は、流量制御弁C1の開度をリン酸型燃料電池本体7の燃料電池出力Poに合わせて制御装置16の制御部16aからの制御信号bで調整することにより、制御する。

【0007】遮断弁B3は、制御装置16の制御部16aから送信された制御信号cにより、燃料電池発電装置の起動時のみ開き、改質装置4の起動用バーナ4bに対して改質装置4の昇温のためにそのプロパンガスG1を供給して燃焼させ、それ以外は閉じておく。

【0008】プロパンガスG1の供給量は、電圧センサS6と電流センサS7で検出した燃料電池出力Poを検出信号A、Bとして制御装置16の比較演算部16bに送信し、また温度センサS3で検出した改質装置4の温度を検出信号Cとして同比較演算部16bに送信し、予め設定記憶された燃料電池出力Poおよび改質装置4の温度と、流量制御弁C1の開度（すなわち、プロパンガス供給量）の関係に基づき、制御装置16の制御部16aから制御信号bを送信し、その流量制御弁C1の開度を調節することにより、燃料電池出力Poに見合った値に設定する。

【0009】脱硫装置2で硫黄分が除去されたプロパンガスは、エジェクタ3で気水分離器10から供給された改質用水蒸気と混合され、改質装置4の改質触媒が充填された改質部4aに供給される。エジェクタ3への改質用水蒸気供給量は、予め設定記憶された流量制御弁C1の開度（すなわち、プロパンガス供給量）とエジェクタ3の開度の関係に基づいて、制御装置16の制御部16aから制御信号dを送信してエジェクタ3の開度を調整

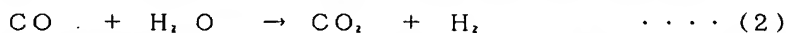
50

することで、予め設定記憶された所定のスチームカーボン比（以下、「S/C」と呼ぶ）となるように設定される。

【0010】改質装置4では、燃料ガスであるプロパン\*



【0011】この水素リッチな改質ガスには、リン酸型燃料電池本体7の燃料極7aの触媒の劣化原因となる一酸化炭素が含まれているので、その改質ガスはシフト触\*



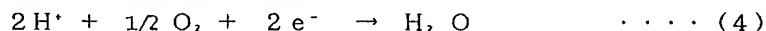
【0012】改質ガス中の一酸化炭素含有量は、シフトコンバータ5におけるこのような反応により1%以下まで低減される。シフトコンバータ5で一酸化炭素が下げられた水素リッチなシフトコンバータ5の出力ガスは、リン酸型燃料電池本体7の燃料極7aに供給されるとともに、その一部はリサイクル配管17を経由することにより脱硫装置2にリサイクルされ、そのリサイクルガス中の水素が脱硫反応に使用される。

【0013】このリサイクルガスの供給量は、予め設定記憶された流量制御弁C1の開度（すなわち、プロパンガス供給量）と流量制御弁C4の開度（すなわち、リサイクルガス供給量）の関係に基づき、制御装置16の制御部16aから制御信号eをその流量制御弁C4に送信し、開度を調整することによって、予め設定記憶された所定の供給量に設定される。

【0014】一方、リン酸型燃料電池本体7の酸化剤極7bには、空気ブロー6を用いて取り込んだ外気を発電★



【0016】酸化剤極7bでは、次の式（4）に示す反応により、燃料極7aから電解質7cの中を拡散してきた水素イオン、燃料極7aから外部回路を通じて移動し☆30



【0017】以上の式（3）と（4）をまとめると、リン酸型燃料電池本体7の全電池反応は、次の式（5）に◆



発電によって得られた燃料電池出力Poは、変換装置8で電圧変換あるいは直流／交流変換が行なわれた後、負荷19に供給される。

【0018】燃料極7aでは、改質ガス中の水素がすべて式（4）に示した電極反応で消費されるわけではなく、全体の80%程度の水素が使われるだけである。残りの約20%の水素が未反応水素として、燃料極排ガス中に残存する。これは、燃料極7aで改質ガス中の水素をすべて電極反応で消費しようとする、ガスの出口付近で局所的に水素が不足し、水素の代わりに燃料極基板のカーボンが反応することによってリン酸型燃料電池本体7が劣化することを防止するためである。未反応水素を含む燃料極排ガスは、燃料極排ガス配管18を経由して改質装置4の改質バーナ4cに供給され、バーナ燃料として使用される。

【0019】前記式（1）に示したプロパンの水蒸気改

\* ガスG1の水蒸気改質が行なわれ、水素リッチな改質ガスがつくられる。プロパンの水蒸気改質反応は次の式（1）で表される。

※ 媒を充填したシフトコンバータ5に送られ、次の式（2）に示すシフト反応により、改質ガス中の一酸化炭素が二酸化炭素に変換される。

10★ 用エアとして供給する。この発電用エアの供給量は、電圧センサS6と電流センサS7で検出した燃料電池出力Poを検出信号A、Bとして制御装置16の比較演算部16bに送信し、予め設定記憶された燃料電池出力Poと空気ブロー6の回転数および流量制御弁C3の開度（すなわち、発電用エア供給量）の関係に基づいて、制御装置16の制御部16aから制御信号fを送信して空気ブロー6の回転数を調節し、また制御装置16の制御部16aから制御信号gを送信して流量制御弁C3の開度を調整し、燃料電池出力Poに見合った値に設定される。

【0015】リン酸型燃料電池本体7の燃料極7aでは、次の式（3）により改質ガス中の水素が水素イオンと電子に変る。水素イオンは電解質7cの内部を拡散して酸化剤極7bに到達し、電子は外部回路を流れ、燃料電池出力Poとして取り出される。

☆ ってきた電子、および空気中の酸素が反応し、水が生成する。

◆ 示す水素と酸素から水ができる単純な反応として表すことができる。

質反応は、吸熱反応であるので、外部から熱を改質装置4の改質部4aに与える必要がある。このために、改質バーナ4cにおいて燃料極排ガス中の水素を燃焼用エアとともに燃焼させることにより、改質装置4の改質部4aの触媒充填層温度を摂氏で最大700度程度まで昇温する。

【0020】このとき、空気ブロー6からの燃焼用エアの供給量は、流量制御弁C2の開度を一定にすることによって一定値に設定しても良いし、また温度センサS3で検出した改質装置4の温度の検出信号Cを制御装置16の比較演算部16bに送信し、予め設定記憶された改質装置温度と空気ブロー6の回転数および流量制御弁C2の開度（すなわち、燃焼用エア供給量）の関係に基づいて、制御装置16の制御部16aから制御信号fとhを送信することによって、空気ブロー6の回転数と流量制御弁C2の開度を調整し設定しても良い。

【0021】燃料極排ガス中の未反応水素の燃焼反応により生成した水蒸気を含む改質バーナ4cでの燃焼排ガスと、前記式(5)に示した電池反応により生成した水蒸気を含む酸化剤極排ガスは、凝縮器9に送られ、水蒸気が凝縮水として除去された後に、排ガスとして大気中に放出される。凝縮水は気水分離器10に戻され、電池冷却水、改質用水蒸気、排熱回収用水蒸気等に利用される。

【0022】前記の式(5)に示した電池反応は発熱反応であるので、リン酸型燃料電池本体7の温度は、発電により時間とともに上昇する。リン酸型燃料電池本体7の温度上昇が起こると、電解質の水素イオン伝導率が上がるために出力特性が一時的に向上するが、劣化が起こり易くなり、寿命低下が生じる。そこで、気水分離器10から電池冷却水を循環させてリン酸型燃料電池本体7の冷却を行なう。

【0023】このリン酸型燃料電池本体7の温度は、寿命と電池性能の両方を勘案して、摂氏190度前後に設定されるのが一般的である。電池冷却水のリン酸型燃料電池本体7の出口温度は温度センサS4で検出し、その検出信号Dを制御装置16の比較演算部16bに送信する。

【0024】電池冷却水の供給量は、温度センサS4で検出したリン酸型燃料電池本体7の出口温度が予め設定記憶された所定の温度範囲となるように、制御信号iを制御装置16の制御部16aから流量制御弁C5に送信し、その流量制御弁C5の開度を調整することによって設定する。リン酸型燃料電池本体7を出た電池冷却水は、水と水蒸気の混合物の形で気水分離器10に戻される。

【0025】気水分離器10では、圧力センサS5で検出した圧力検出信号Eおよび液面センサS2で検出した水位検出信号Fが制御装置16の比較演算部16bに送信される。起動時および圧力センサS5が気水分離器10の圧力が予め設定記憶された所定の圧力より低下したことを検出した場合には、制御装置16の制御部16aから制御信号jをヒータ電源11に対して、圧力センサS5による検出圧力が予め設定記憶された所定の圧力を超えることを検出するまで供給し、予め設定記憶された所定の電力を供給して、水蒸気を発生させる。

【0026】また、液面センサS2により、気水分離器10の水位が予め設定記憶された所定の水位より低下したことを検出した場合には、制御装置16の制御部16aから制御信号kを補給水ポンプ15に送信し、液面センサS2による検出水位が予め設定記憶された所定の水位を超えるまで、その補給水ポンプ15を動作させて気水分離器10に補給水を供給する。

【0027】リン酸型燃料電池本体7から気水分離器10に供給された水蒸気あるいは気水分離器10で発生させた水蒸気のうち、改質用水蒸気として使用する以外の

水蒸気は、排熱回収用水蒸気として蒸発器12に供給され、排熱利用システム13の冷媒の蒸発に使用される。蒸発器12で凝縮した排熱回収用水蒸気の凝縮水は気水分離器10に戻される。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】次に、従来の燃料電池発電装置の問題点について説明する。従来の燃料電池発電装置では、改質装置4の改質部4aにおけるS/Cが小さい場合には、都市ガス等の燃料改質過程で改質部4aに充填された改質触媒上にカーボンが析出するという問題があった。改質触媒上にカーボンが析出すると、体積膨張により改質触媒の微粉化も起こり、この結果、析出カーボンと微粉化した触媒とにより改質部4aにおける圧力損失が増加し、改質部4aへの所定量の燃料供給が困難となる。

【0029】改質部4aへの燃料供給が困難になると、改質装置4においてリン酸型燃料電池本体7の発電に必要な水素を作ることができなくなって、そのリン酸型燃料電池本体7の発電を維持することが不可能となり、燃料電池発電装置の運転が停止してしまう。これまでの燃料電池発電装置では、改質装置4の改質部4aの改質触媒上へのカーボン析出により燃料電池発電装置が停止する前に、改質触媒の交換時期を知ることは困難であった。

【0030】本発明の目的は、改質装置における圧力損失を監視できるようにして、改質装置の劣化を検出できるようにし、前記した問題を解決することである。

【0031】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために第1の発明は、燃料極と酸化剤極とが電解質を挟んで配置されたセルを複数組積層してなる燃料電池本体と、燃料と水蒸気を改質触媒上で反応させて水素リッチガスを生成し前記燃料電池本体に反応ガスとして供給する改質装置と、前記改質装置に燃料を供給する燃料供給手段と、全体を制御する制御手段とを有する燃料電池発電装置において、前記改質装置における圧力損失を検出する差圧計を設けたことを特徴とする燃料電池発電装置として構成した。

【0032】第2の発明は、燃料極と酸化剤極とが電解質を挟んで配置されたセルを複数組積層してなる燃料電池本体と、燃料と水蒸気を改質触媒上で反応させて水素リッチガスを生成し前記燃料電池本体に反応ガスとして供給する改質装置と、前記改質装置に燃料を供給する燃料供給手段と、全体を制御する制御手段とを有する燃料電池発電装置における前記改質装置の劣化検出方法であって、前記改質装置における圧力損失を検出し、該検出結果と予め設定された設定値とを比較することにより、前記改質装置の劣化判定を行なうことを特徴とする改質装置の劣化検出方法として構成した。

【0033】

【発明の実施の形態】図1は本発明の燃料電池発電装置の実施の形態を示す系統図である。図2で説明したものと同一のものには同一の符号を付してその詳しい説明は省略する。本実施の形態では、図2に示したものと、差圧計20を設け、改質装置4の改質部4aの改質触媒上へのカーボン析出による改質装置4の圧力損失の増大を検出することにより、改質触媒の劣化を判定し、改質装置4の圧力損失の増大により燃料供給が困難となって燃料電池発電装置が停止する前に、改質触媒の交換時期を知ることを可能とした点が異なる。

【0034】次に、作用を説明する。図1に示した燃料電池発電装置では、改質装置4に設けられた差圧計20で改質装置4における圧力損失を測定し、その差圧計20で得られる検出信号Gが制御装置16の比較制御部16bに送信される。

【0035】制御装置16の比較制御部16bでは、予め設定記憶された改質装置4の圧力損失の絶対値又は圧力損失の増加速度（設定値）と検出信号Gとを比較演算し、差圧計20で測定した圧力損失の絶対値または増加速度が設定値を超えた場合には、改質装置4の改質部4aの改質触媒が劣化したと判定する。そして、このときその改質触媒の交換を行なう。

【0036】S/C比が小さい、つまり改質用水蒸気供給量が少ない等の理由により改質触媒上にカーボン析出が起こった場合には、改質装置4の水素製造能力が低下し水素生成量が減少する前に、図3に一例を示したように、改質装置4の圧力損失の増大が起こる。改質装置4の圧力損失が起こると、燃料ガスの改質装置4への供給が困難となり、結果として燃料不足により水素生成量が減少し、リン酸型燃料電池本体7での一定出力での発電が困難となる。最悪の場合には、燃料電池発電装置の緊急停止が起こる恐れもある。

【0037】図3に示した特性では、1500mAまで改質装置4の圧力損失が増大しても一定出力での発電が可能であるが、それ以上圧力損失が増大すると発電が困難となる。燃料電池発電装置の発電を開始してから約1000時間強で、改質装置4の圧力損失が異常領域に到達し、一定出力での発電が困難となる。この許容圧力損失の値は、改質装置4の設計により異なる。

【0038】そこで、差圧計20により改質装置4の圧

力損失の絶対値または増加速度を、当該改質装置4の設計内容に応じて監視すれば、改質装置4の圧力損失増大による燃料不足が原因で燃料電池発電装置の出力低下あるいは緊急停止が起こる前に、改質装置4のカーボン析出による劣化を検出することが可能となり、改質触媒交換時期を予め知ることができる。

【0039】

【発明の効果】以上から、第1の本発明によれば差圧計により改質装置の圧力損失を監視することが可能であ

り、また第2の発明によれば改質装置の圧力損失の検出結果と予め設定された設定値とを比較することにより改質装置の劣化判定を行なうので、改質装置の改質触媒上へのカーボン析出による改質装置劣化を圧力損失の増大として速やかに検出することが可能となる。したがって、改質触媒上に万が一カーボン析出が起こっても、改質装置の圧力損失の増大により燃料供給が困難となり燃料電池発電装置が停止する前に、改質触媒の交換時期を知り、改質触媒を交換できるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1つの実施の形態の燃料電池発電装置の構成を示す系統図である。

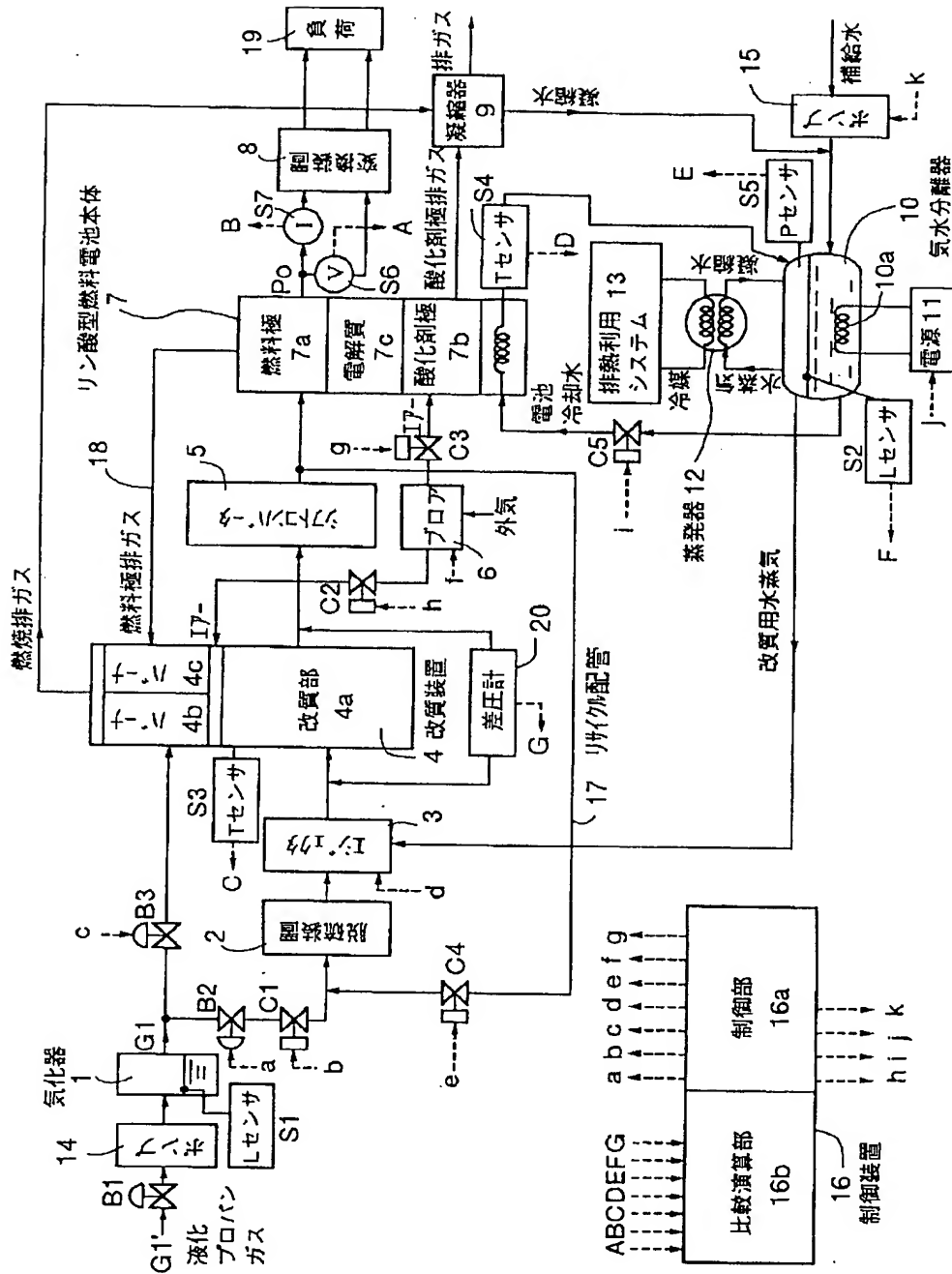
【図2】 従来の燃料電池発電装置の構成を示す系統図である。

【図3】 改質装置の改質触媒上にカーボン析出が起こった場合の改質装置の圧力損失の経時変化の一例を示す特性図である。

【符号の説明】

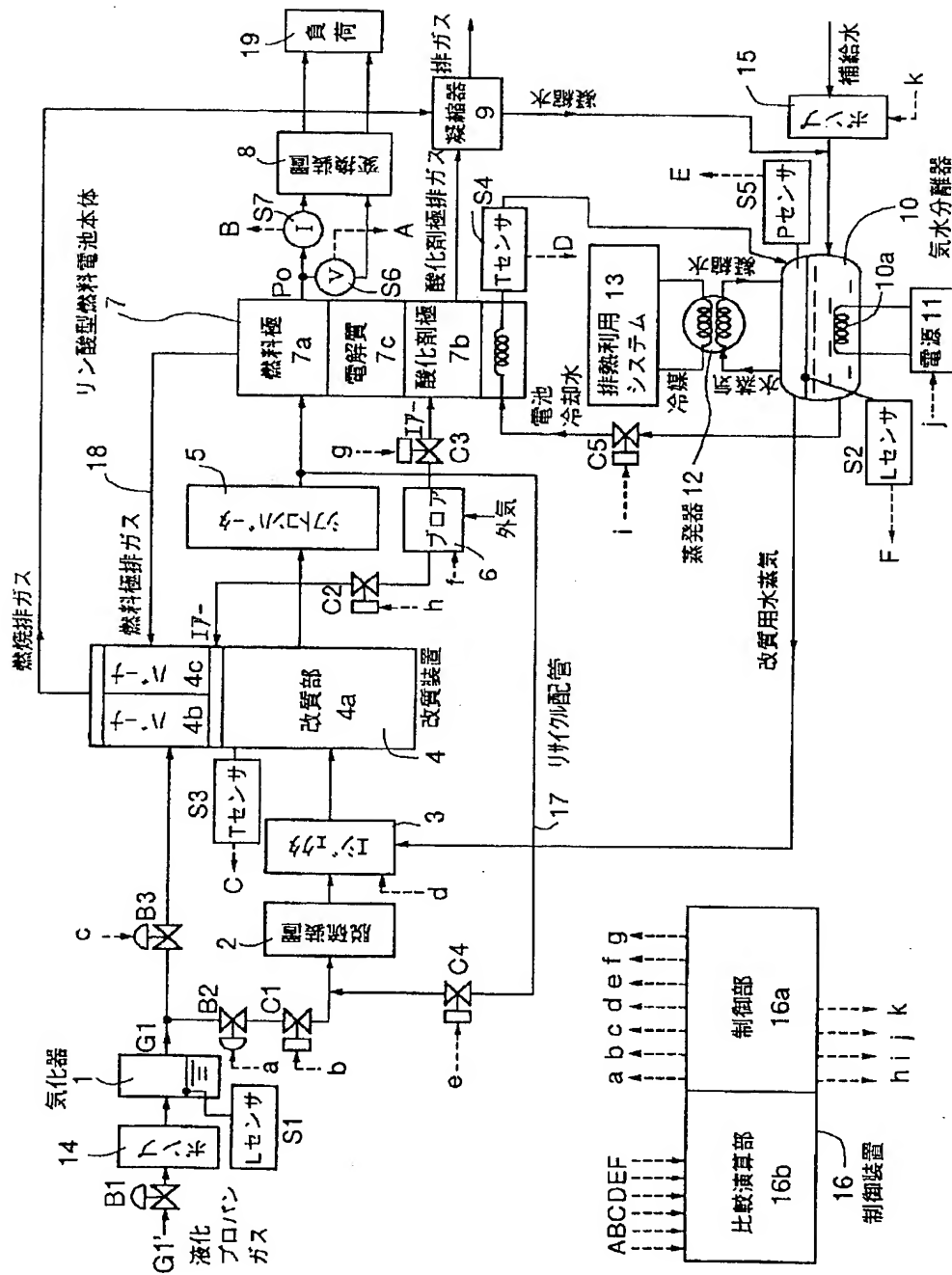
1：気化器、2：脱硫装置、3：エジェクタ、4：改質装置、5：シフトコンバータ、6：空気ブロー、7：リン酸型燃料電池本体、8：交換装置、9：凝縮器、10：気水分離器、11：ヒータ用電源、12：蒸発器、13：排熱利用システム、14：液化プロパンガスのポンプ、15：補給水のポンプ、16：制御装置、17：リサイクル配管、18：燃料極排ガス配管、19：負荷、20：差圧計、S1、S2：液面センサ、S3、S4：温度センサ、S5：圧力センサ、S6：電圧センサ、S7：電流センサ、B1～B3：遮断弁、C1～C5：流量制御弁、G1'：液化プロパンガス、G1：プロパンガス。

【図1】

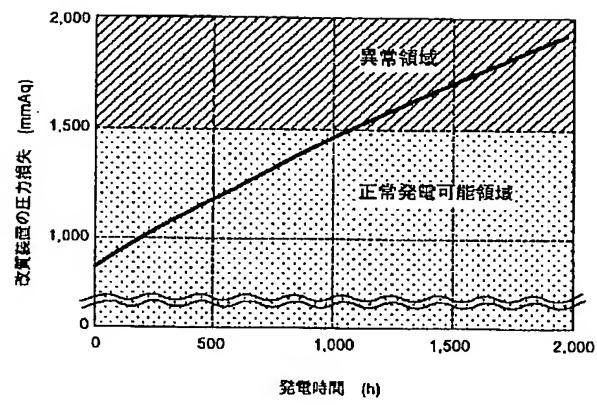




〔図2〕



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**